

SEMI-WATER IMAGE DEVELOPABLE PHOTORESITIVE GOLD CONDUCTOR COMPOUND

Publication number: JP3205461

Publication date: 1991-09-06

Inventor: UIRIAMU JIYON NIIBU; JIEIMUZU JIERII OZUBOON

Applicant: DU PONT

Classification:

- **international:** C08K3/00; C08K3/02; C08K3/04; C08L101/00; C09D4/00; C09D4/06; C09D5/24; G03F7/004; G03F7/032; G03F7/033; H01B1/16; H01B1/22; H05K1/09; H05K3/10; H05K3/02; C08K3/00; C08L101/00; C09D4/00; C09D4/06; C09D5/24; G03F7/004; G03F7/032; G03F7/033; H01B1/14; H01B1/22; H05K1/09; H05K3/10; H05K3/02; (IPC1-7): C08L101/00; C09D5/24; G03F7/004; G03F7/032; H01B1/16; H01B1/22; H05K1/09; H05K3/10

- **European:** G03F7/004M; G03F7/033; H05K1/09D

Application number: JP19900218292 19900821

Priority number(s): US19890396490 19890821

Also published as:



EP0414169 (A2)



US5035980 (A1)



EP0414169 (A3)



EP0414169 (B1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP3205461

Abstract of corresponding document: **EP0414169**

A semi-aqueous developable photosensitive gold conductive composition which is fireable in a nonoxidizing atmosphere is developable in an aqueous solution containing 0.63 percent by weight sodium borate and 8.7 percent by weight butyl cellosolve.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A) 平3-205461

⑬ Int. Cl. 5

C 09 D 5/24
C 08 L 101/00

識別記号

P QW
KAA A
KAB B

庁内整理番号

8016-4J
8016-4J
8016-4J ※

⑭ 公開 平成3年(1991)9月6日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全16頁)

⑮ 発明の名称 半水性現像可能な感光性金導電体組成物

⑯ 特願 平2-218292

⑯ 出願 平2(1990)8月21日

優先権主張 ⑯ 1989年8月21日 ⑯ 米国(US) ⑯ 396,490

⑰ 発明者 ウィリアム・ジョン・ニーブ アメリカ合衆国デラウェア州(19808) ウィルミントン、ブルックミードザード、タナジヤードライブ2719

⑰ 発明者 ジエイムズ・ジェリ ー・オズボーン アメリカ合衆国ペンシルベニア州(19348) ケネットスクエア、リッジアベニュー 609

⑯ 出願人 イー・アイ・デュボン・ド・ネモース・アンド・カンパニー アメリカ合衆国デラウェア州 ウィルミントン、マーケットストリート 1007

⑯ 代理人 弁理士 高木 千嘉 外2名

最終頁に続く

明細書の添書(内容に変更なし)

明細書

1. 発明の名称 半水性現像可能な感光性金導電体組成物

からなる有機ビヒクル中に分散されている、酸化性雰囲気または実質的に非酸化性雰囲気中で焼成できる半水性現像可能な感光性金導電体組成物において、上記有機重合体バインダーが、(1)C₁~C₁₀アルキルアクリレート、C₁~C₁₀アルキルメタクリレートあるいはそれらの組合せを含む非酸性コモノマーおよび(2)エチレン系不飽和カルボン酸を含む酸性コモノマーからなるコポリマーまたはインターポリマーであるが、すべての酸性コモノマーはポリマーの5~15重量%未満を構成し、そして上記有機重合体バインダーは100,000未満の分子量を有し、さらに活性線放射に露光した際の組成物は0.63重量%のホウ酸ナトリウムおよび8.7重量%のブチルセルソルブを含有する半水溶液中で現像可能なことを特徴とする半水性現像可能な感光性金導電体組成物。

2. 特許請求の範囲

1)(a) 20m²/g未満の表面積対重量比を有し、そして粒子の少くとも80重量%が0.5~10μmのサイズを有する金固体の微細粒子と

(b) 550~825°Cの範囲のガラス転移温度および10m²/g未満の表面積対重量比を有する無機バインダーの微細粒子であってその粒子の少くとも90重量%が1~10μmのサイズを有しあつ(b)対(a)の重量比が0.0001~0.25の範囲にあるもの

との混合物が

(c) 有機重合体バインダー、

(d) 光開始剤

(e) 光硬化性モノマーおよび

(f) 有機媒体

2)(a) $20\text{m}^2/\text{g}$ 未満の表面積対重量比を有しそして粒子の少くとも80重量%が $0.5\sim10\mu\text{m}$ のサイズを有する金固体の微細粒子と

(b) $550\sim825^\circ\text{C}$ の範囲のガラス転移温度および $10\text{m}^2/\text{g}$ 未満の表面積対重量比を有する無機バインダーの微細粒子であってその粒子の少くとも90重量%が $1\sim10\mu\text{m}$ のサイズを有しあつ(b)対(a)の重量比が $0.0001\sim0.25$ の範囲にあるもの

との混合物が

(c) 有機重合体バインダー、

(d) 光開始系、

(e) 光硬化性モノマーおよび

(f) 有機媒体

からなる有機ビヒクル中に分散されている、酸化性雰囲気または実質的に非酸化性雰囲気中で焼成できる半水性現像可能な感光性金導電体組成物において、上記有機重合体バイン

ダーが、(1)C₁~C₁₁アルキルアクリレート、C₁~C₁₁アルキルメタクリレートあるいはそれらの組合せを含む非酸性コモノマーおよび(2)エチレン系不飽和カルボン酸を含む酸性コモノマーからなるコポリマーまたはインターポリマーであるが、すべての酸性コモノマーはポリマーの5~15重量%未満を構成し、そして上記有機重合体バインダーは100,000未満の分子量を有し、さらに活性線放射に像露光した際の組成物は0.62重量%のホウ酸ナトリウムおよび8.7重量%のブチルセルソルブを含有する半水溶液中で現像可能なことを特徴とする半水性現像可能な感光性金導電体組成物を製造するにあたって、各成分を混合する以前に上記バインダーの微細粒子の成分(b)を凍結乾燥することを特徴とする方法。

3.発明の詳細な説明

産業上の利用分野

-3-

本発明は解像力が高くかつ水性処理可能な改良された感光性金導電体組成物に関する。

さらに、それは焼成された金導電体バターンへのプレカーサとして作用しそして多層厚膜回路の形成に特に有用な導電体材料として役立つ能力を有する。

従来の技術

多層厚膜回路は単位面積当たりの回路機能性を増大させるために長年の間使用してきた。その上、回路技術の最近の進歩によりこの用途のための金材料に新しい需要がもたらされた。これまで、多回路に用いられる金材料の多くは普通の厚膜金組成物であった。これらは不活性有機媒体中に分散された金固体と無機バインダーの微細粒子で構成される。かかる厚膜材料は導電体に望まれるバターンでスクリーン印刷することにより適用されるのが普通である。

この種の厚膜材料は極めて重要であり今後も

-4-

そうあり続けるであろう。しかしながら、これらの厚膜材料をスクリーン印刷によってバターンに適用する場合、微細な線と間隔の解像度を得ることは困難である。スクリーン性能、スクイーズ硬さ、印刷速度、分散性などのようすべてのスクリーン印刷変数は良好な製品歩留りを得るために最も慎重に制御されかつ絶えず監視されることが必要である。

別の手段は(1)金導電体材料の層を感光性媒体中の分散によって基体に適用すること、(2)活性線放射へ像露光すること、(3)バターンを溶媒現像して層の未露光部分を除去することおよび(4)バターンの残りの露光部分を焼成して残りのすべての有機物質を除去しそして無機物質を焼結することである。

このような手段は米国特許第3,877,950号に見出される。この特許は

(a) $0.4\sim4\mu\text{m}$ のサイズを有する金の微細粒子

と

- (b) 無機バインダーの微細粒子との混合物が、
- (c) ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレートおよびそれらの混合物、
- (d) 光開始系、
- (e) 光硬化性モノマーおよび
- (f) 撥光性非水性有機溶媒

からなる有機媒体中に分散されたコーティング組成物を開示している。この特許に記載されているように、処理にはコーティング組成物を

- (1)セラミック基体上にスクリーン印刷すること、(2)活性線放射に像露光して組成物の露光部分の硬化を行なうこと、(3)有機溶媒により現像して組成物の未露光部分を除去することおよび(4)空気中で焼成して有機媒体の揮発と無機バインダーの焼結を行うことが包含される。

従来の感光性金導電体組成物特に米国特許第3,877,950号に開示された組成物の欠点は活性

線放射に像露光した後かかる材料を現像するのに有機溶媒が必要であり、すなわち有機溶媒は活性線放射に露光されなかった組成物の部分を除去し露光された部分を除去することである。有機溶媒は健康上および環境上の危険を与える可能性があるので望ましくない場合が多い。それ故、活性線放射へ露光した後、水溶液または半水溶液中で現像できる感光性金導電体組成物の必要性が存在する。

発明の要約

第1の局面では、本発明は

- (a) $20\text{m}^2/\text{g}$ 未満の表面積対重量比を有しそして粒子の少くとも80重量%が $0.5\sim10\mu\text{m}$ のサイズを有する金固体の微細粒子と
- (b) $550\sim825^\circ\text{C}$ の範囲のガラス転移温度および $10\text{m}^2/\text{g}$ 未満の表面積対重量比を有する無機バインダーの微細粒子であってその粒子の少くとも90重量%が $1\sim10\mu\text{m}$ のサイズを有しつつ

-7-

-8-

(b)対(a)の重量比が $0.0001\sim0.25$ の範囲にあるもの

との混合物が

- (c) 有機重合体バインダー、
- (d) 光開始系、
- (e) 光硬化性モノマーおよび
- (f) 有機媒体

からなる有機ビヒクル中に分散されている、酸化性雰囲気または実質的に非酸化性雰囲気中で焼成できる半水性現像可能な感光性金導電体組成物において、上記有機重合体バインダーが、(1) $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルアクリレート、 $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルメタクリレートあるいはそれらの組合せを含む非酸性コモノマーおよび(2)エチレン系不飽和カルボン酸を含む酸性コモノマーからなるコポリマーまたはインターポリマーであるが、すべての酸性コモノマーはポリマーの5~15重量%未満を構成し、そして上記有機重合体バイ

ンダーは100,000未満の分子量を有し、さらに活性線放射に像露光した際の組成物は0.62重量%のホウ酸ナトリウムおよび8.7重量%のブチルセルソルブを含有する半水溶液中で現像可能なことを特徴とする半水性現像可能な感光性金導電体組成物に関する。

第2の局面では、本発明は他の成分と混合する前に成分(b)を凍結乾燥する上記感光性金導電体組成物を製造する方法に関する。

発明の詳述

本発明は改良された感光性金導電体組成物に関する。フェルトンの米国特許第3,877,950号に見出される成分は本発明においてこれまでの変形として使用することができるため、該特許はここに直接再現して一部参考として組み入れることとする。本発明の組成物については米国特許第3,877,950号におけると同じ処理工程を用いることができるが、別の現像剤を用いて活

性線放射に露光されなかった組成物の部分を除去しなければならない。

A. 金固体

球状粒子およびフレーク（棒状、円錐状、板状）を含めての実質上任意の形状の金粉末を本発明を実施するのに使用することができる。粒子は球形であることが好ましい。本発明の分散物は $0.2\mu\text{m}$ 未満の粒子サイズを有する固体のかなりの量を含有しないことがわかった。この小さいサイズの粒子が存在するとその膜または層を焼成して有機媒体を除去したり無機バインダーや金固体の焼結を行わせる時、有機媒体の完全な燃えつくしを適切にさせるのが困難である。さらに、金固体のサイズは何れも $20\mu\text{m}$ を越えてはならない。分散物を厚膜ペースト（通常スクリーン印刷に使用される）を製造するのに使用する時、最大粒子のサイズはスクリーンの厚さを越えてはならない。分散物を乾式感光性膜を

調製するのに使用する時、最大粒子のサイズは膜の厚さを越えてはならない。金固体の重量に対し少なくとも80重量%が $0.5\sim10\mu\text{m}$ の範囲内に収まるのが好ましい。

さらに、金粒子の表面積／重量の比が $20\text{m}^2/\text{g}$ を越えないのが好ましい。表面積／重量の比が $20\text{m}^2/\text{g}$ より大きい金粒子を使用する時、添加された無機バインダーの焼成特性は逆に悪い影響を受ける。適切な燃えつくしを得るのが難しくなりふくれが現れる可能性がある。

他の金属の少量を金導電体組成物に加えて導電性の改善することは知られている。しばしばパラジウムは金導電体組成物に加えられる。パラジウム粉末は、一般にパラジウム粒子から構成されていてほぼ球形で、直徑が約 $0.1\sim10\mu\text{m}$ であるのが好ましい。パラジウム粉末は全組成物の約0.05～約1.0重量%、好ましくは約0.1～約0.5%を構成する。

-11-

-12-

しばしば、銅酸化物が接着性を改良するためには添加される。銅酸化物は微細な粒子の形で存在し、好ましくはその大きさが約 $0.5\sim5\mu\text{m}$ の範囲にあるべきである。銅酸化物は Cu_2O として存在する時、全組成物の約0.1～約3重量%好ましくは約0.1～1.0%を構成する。 Cu_2O の一部または全部をモル当量の CuO で置換することができる。

B. 無機バインダー

本発明に使用したガラスフリットは金粒子を焼結するのを助け金の融点以下の融点を有するよく知られた任意の組成物であってもよい。それにもかかわらず、デバイスの十分な導電性を得るために、無機バインダーのガラス転移温度(T_g)が $550\sim825\text{ }^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくは $575\sim750\text{ }^\circ\text{C}$ であるのが良い。

もし融解が $550\text{ }^\circ\text{C}$ 以下で起るならば有機物質はカプセル化した方がよく、ふくれは有機物の

分解につれて組成物中に形成される傾向にある。一方、 $825\text{ }^\circ\text{C}$ 以上のガラス転移温度のものは、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ より低い焼結温度が使用された時接着性が悪い組成物を生成する傾向がある。最も好ましく使用されるガラスフリットはボロシリケートフリット、例えば船ボロシリケートフリット、ビスマス、カドミウム、バリウム、カルシウムまたは他のアルカリ土族ボロシリケートフリットである。このようなガラスフリットの製造はよく知られており例えば酸化物の形態のガラス成分を一緒に溶融しそして熔融した組成物を水中に注いでフリットを形成することから構成されている。勿論、バッヂ成分としては、フリット製造の通常の条件下で所望の酸化物を生成する任意の化合物であってもよい。例えば酸化矽素は磷酸から得られ、二酸化けい素はすい石（フリント）から得られ、酸化バリウムは炭酸バリウムなどから得られるであろう。ガラスは、

好ましくは、水でフリット粒子サイズを低下させるように振動ミル(Sveco Co.)中で粉碎し実質的に均一サイズのフリットを得るようにするのがよい。

固体組成物は凝聚物を形成するので、フリットを細かなメッシュの筋に通して大きい粒子を除去する。無機バインダーは10m²/g未満の表面積/重量比を持つべきである。粒子の少くとも90重量%は0.5~10μmの粒子サイズを有することが好ましい。

無機バインダーは、好ましくは金の重量の0.01重量%~25重量%であることが好ましい。無機バインダーの量がさらに多くなると、基体に対する結合性が低下する。

C. 有機重合体バインダー

バインダーポリマーは本発明の組成物にとって重要である。それは水性処理可能性を考慮しそして高い解像力を与えるものでなければなら

ない。これらの要件は下記のバインダーを選択することによってみたされることがわかった。すなわち、このバインダーは(1)C₁~C₁₀アルキルアクリレート、C₁~C₁₀アルキルメタアクリレートまたはそれらの組合せからなる非酸性コモノマーおよび(2)全ポリマー重量の少くとも5重量%でかつ15重量%より少ない部位を含有するエチレン系不飽和カルボン酸からなる酸性コモノマーからなるコポリマーまたはインターポリマーである。好ましい範囲は8~12重量%である。

組成物の酸性コモノマー成分の存在は本技術にとって重要である。酸官能基は水と水和性有機溶媒の混合物、例えば0.62重量%のホウ酸ナトリウム及び8.7重量%ブチルセルソルブの水溶液中で現像可能性を生ずる。ここで、現像可能性というのは、米国特許第3,458,311号に記載の半水性処理可能性であると考えてよい。こ

の酸性コモノマーがポリマーの約5重量%より少ない場合は、組成物は半水性塩基性溶液中に洗去されない。15重量%より多い酸性コモノマーが存在する場合は、現像性能が劣る。適当な酸性コモノマーはエチレン系不飽和モノカルボン酸例えば、アクリル酸、メタアクリル酸およびクロトン酸およびエチレン系不飽和ジカルボン酸例えばフマール酸、イタコン酸、シトラコン酸、ビニルコハク酸およびマレイン酸ならびにそれらの半エステル、場合によりそれらの無水物およびその混合物を包含する。それらは低酸素雰囲気中できれいに燃焼するのでメタアクリルポリマーはアクリルポリマーより好ましい。

アルキルアクリレートまたはアルキルメタアクリレートコモノマーがポリマーの少なくとも75重量%、好ましくは88~92重量%を構成するのが好ましい。

好ましいことではないが、ポリマーバインダーの非酸性部分は、ポリマーのアルキルメタアクリレート部分のアルキルアクリレートの置換分として他の非酸性コモノマーを約50重量%まで含有することができる。それらの例としては、先に論じた組成物の基準と下記の物理的基準がみたされる限り、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリルアミド、スチレン、メチルスチレンなどをあげることができる。然しながら、それらがきれいに燃え尽くすことがより難しいがためにこのようなモノマーの約25重量%未満を用いることが好ましい。

單一コポリマーまたはコポリマーの組合せは、それらの各々が上記の基準を満足するならばバインダーとして使用できることが認められるであろう。上記のコポリマーに加えて、他のポリマーバインダーの少量を加えることは可能である。これらの例としては、ポリオレフィン例え

ばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリイソブチレンおよびエチレン-プロピレンコポリマー；および低アルキレンオキサイドのポリマーであるポリエーテル、例えばポリエチレンオキサイドをあげることができる。

ポリマーは、慣用の溶液重合技術によるアクリレート重合の当業者によって製造することができる。

典型的には、かかる酸性アクリレートポリマーは、 α -または β -エチレン系不飽和酸（酸性コモノマー）を1つ以上の共重合可能なビニルモノマー（非酸性コモノマー）と共に比較的低沸点（75°～150°C）の有機溶媒中でモノマー混合物の10～60%溶液を得るように混合し、次いでモノマーを重合触媒の添加によって重合させ混合物を常圧下に溶液の還流温度に加熱させることによって製造される。重合反応が実質的に終了した後、生成した酸性ポリマー溶液を室温

に冷却して、サンプルを採取してポリマーの粘度、分子量、酸当量等を測定する。

さらに、酸含有バインダーポリマーの分子量を100,000未満の数値、好ましくは50,000未満、さらに好ましくは20,000未満に保つことが必要である。

該組成物がスクリーン印刷によって適用されるならば、バインダーポリマーのT_g（ガラス転移温度）は100°C以上が好ましい。

スクリーン印刷をした後、該ペーストは通常100°Cまでの温度で乾燥されこの温度以下のT_gのものは、一般に極めて粘着性のある組成物となる。スクリーン印刷以外によって適用される物質に対してはさらに低いT_g値を採用することができる。

有機ポリマー-バインダーは、一般に乾燥光重合層の全重量に基づいて5～45重量%の量で存在する。

D. 光開始系

適当な光開始系は、熱的に不活性であるが185°Cまたはそれ以下で活性線に露光してフリーラジカルを発生するものである。これらは、共役した炭素環系において2つの分子内環を有する化合物である置換または未置換の多環キノン、例えば、9,10-アンスラキノン、2-メチルアンスラキノン、2-エチルアンスラキノン、2-ターシャリーブチルアンスラキノン、オクタメチルアンスラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナントレンキノン、ベンツ(ザ)アントラセン-7,12-ジオン、2,3-ナフタセン-5,12-ジオン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、1,4-ジメチル-アントラキノン、2,3-ジメチルアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン、レテンキノン、7,8,9,10-テトラヒドロナフタセン-5,12-ジオンおよび1,2,3,4-テトラヒド

ロベンツ(ザ)アントラセン-7,12-ジオンを包含する。また有用である他の光開始剤は、いくらかが85°Cのような低い温度でも熱的に活性であるとしても米国特許第2,760,863号に記述されていて、隣接の（ビシナル）ケタールドニルアルコール、例えばベンゾイン、ビバロイン、アシロインエーテル、例えばベンゾインメチルおよびエチルエーテル； α -ヒドロカーボン-置換芳香族アシロイン、これには α -メチルベンゾイン、 α -アリルベンゾインおよび α -フェニルベンゾインを包含する。

光還元性染料および還元剤として米国特許第2,850,445号、第2,875,047号、第3,097,096号、第3,074,974号、第3,097,097号および第3,145,104号に開示されたものならびに米国特許第3,427,161、第3,479,185および第3,549,367号において開示されているようなフェナチン、オキサチンおよびキノンクラスのミ

ヒラーズケトン(Wicher's Ketone)、ベンゾフェノン、水素供与体を有する2,4,5-トリフェニルイミダゾイルダイマーの染料が開始剤として使用することができる。また、米国特許第4,162,162号に開示された増感剤は光開始剤および光重合抑制剤と共に用いて有用である。光開始剤または光開始系は乾燥光重合性層の全重量に基づいて0.05重量%~10重量%の量で存在する。

E. 光硬化性モノマー

本発明の光硬化性モノマー成分は、少なくとも1個の重合性エチレン基を有する少くとも1個の付加重合性エチレン系不飽和化合物で構成されている。

このような化合物は、フリーラジカルによつて開始され、連鎖成長付加重合してポリマーを形成しうるものである。モノマー化合物は、非ガス性で、すなわち、100℃以上の沸点および

有機重合性バインダー上における可塑的作用を有している。

単独で使用するかまたは他のモノマーとの組合せで使用することができる適当なモノマーとしては、*t*-ブチルアクリレートおよびメタアクリレート、1,5-ベンタンジオールジアクリレートおよびジメタアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレートおよびメタアクリレート、エチレングリコールジアクリレートおよびジメタアクリレート、1,4-ブタンジオールジアリレートおよびジメタアクリレート、ジエチレングリコール、ジアクリレートおよびジメタアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレートおよびジメタアクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレートおよびジメタアクリレート、デカメチレングリコールジアクリレートおよびジメタアクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、

およびジメタアクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジアクリレートおよびジメタアクリレート、グリセロールジアクリレートおよびジメタアクリレート、トリプロビレングリコールジアクリレートおよびジメタアクリレート、グリセロールトリアクリレートおよびトリメタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびトリメタアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、およびトリメタアクリレート、ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレートおよびトリメタアクリレートおよび米国特許第3,380,381号に開示していると同様な化合物、2,2-ジ(*p*-ヒドロキシフェニル)-プロパンジメタアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシエチル-1,2-ジ-*(p*-ヒドロキシフェニル)プロパンジメタアクリレート、ビスフェノール-Aのジ-*(3*-メタアクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノール-Aのジ-*(3*-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノールAのジ-*(2*-メタアクリロキシエチル)エーテル、ビスフェノール-Aのジ-*(3*-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノール-Aのジ-*(2*-アクリロキシエチル)エーテル、1,4-ブタンジオールのジ-*(3*-メタアクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、トリエチレングリコールジメタアクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート、

レートおよびテトラメタアクリレート、2,2-ジ(*p*-ヒドロキシフェニル)-プロパンジメタアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシエチル-1,2-ジ-*(p*-ヒドロキシフェニル)プロパンジメタアクリレート、ビスフェノール-Aのジ-*(3*-メタアクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノール-Aのジ-*(2*-メタアクリロキシエチル)エーテル、ビスフェノール-Aのジ-*(3*-アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、ビスフェノール-Aのジ-*(2*-アクリロキシエチル)エーテル、1,4-ブタンジオールのジ-*(3*-メタアクリロキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル、トリエチレングリコールジメタアクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート、

ブチレングリコールジアクリレートおよびジメタクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリアクリレートおよびトリメタアクリレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ベンタンジオールジアクリレートおよびジメタアクリレート、1-フェニルエチレン-1,2-ジメタアクリレート、ジアリルフマレート、ステレン、1,4-ベンゼンジオールジメタアクリレート、1,4-ジイソプロペニルベンゼンおよび1,3,5-トリイソブロペニルベンゼンを包含している。

少なくとも300の分子量を有するエチレン系不飽和化合物、例えば、炭素2~15のアルキレングリコールのアルキレングリコールまたは1~10のエーテル結合のポリアルキレングリコールから製造したアルキレンまたはポリアルキレングリコールジアクリレートおよび米国特許第2,927,022号に開示したもの、例えば、特に末端結合として存在する場合複数の付加重合性エ

チレン結合を有するものも有用である。

好みしいモノマーは、ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレートおよびメタアクリレート、エチル化ベンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートおよびメタアクリレート、ジベンタエリスリトールモノヒドロキシベンタアクリレートおよび1,10-デカジオールジメチルアクリレートである。

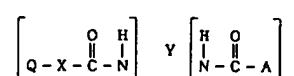
他の好みしいモノマーは、モノヒドロキシボリカブロラクトンモノアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート(分子量、約200)、およびポリエチレングリコール400ジメタアクリレート(分子量、約400)である。不飽和モノマー成分は乾燥光重合性層の全重量に基づいて2~20重量%の量で存在する。

F. 分散剤

有機ポリマーおよびモノマーによる無機バイ

ンダーの有効なぬれを保証するのに分散剤を加えるのが好みしい。完全に分散した無機バインダーは良好なスクーリン印刷に必要な特性、均展性特性および燃えつき特性を有する光活性ペーストの調製に望ましい。分散剤は、重合体バインダーが無機固体を結合したりしめさせて凝聚物のない系を生ずるのに役立つ。選択されるべき分散剤はH. L. JakubauskasによるJournal of Coating Technology, vol. 58; Number 736; 71~82頁の"Use of A-B Block Polymers as Dispersants for Non-aqueous Coating Systems"に大体記述してあるA-B用分散剤である。有用なA-B用分散剤は、米国特許第3,684,771号、第3,788,996号、第4,070,388および4,032,698および英国特許第1,339,930号に開示されており、その各々を参考としてここに組入れている。好みしいA-B用分散剤は、米国特許第4,032,698号に開示さ

れている下記の構造式で表されるポリマー物質である。



ただし式中、

Qは下記a~dの重合体または共重合体セグメントであり、

a. アルカノールまたは炭素原子1~18を有するアクリル酸またはメタアクリル酸エステル；

b. スチレンまたはアクリロニトリル；

c. エステル部分が炭素原子2~18を含むビニルエステル；または

d. ビニルエーテル；

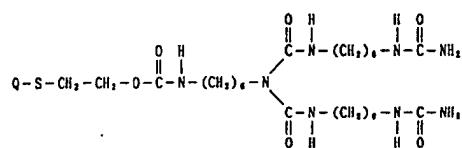
Xは連鎖移動剤の残基であり；

Yはイソシアネート基を除去した後のジ、トリーやテトライソシアネートラジカルの

残基を示す。

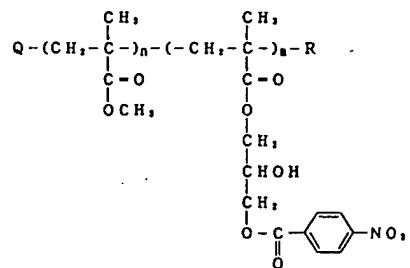
Aは反応前の物として5~14のpK_a値またはそれらの塩を有する塩基ラジカルの残基；および

mおよびnは1、2、または3であって総計4を越えない。ただしnが2または3の場合はAの1つだけが定義した通りであることが必要である。このクラスのうちで特に好ましいものは、以後A-B分散剤Iとして表わされる、次式の構造を有するポリマー物質である。



式中、Qは平均分子量6000~8000を有するメチルメタアクリレートポリマーのセグメントである。また特に好ましいものは以下の構造式で表

わされる重合体物質の内の1つである。



式中、Qはブチルメタアクリレートの約20単位を有するアルキルメタアクリレート重合体セグメントであり、nは20、mは8~12であって、Rは連鎖停止剤残基である。この分散剤は以後A-B用分散剤IIと表わされる。

分散剤は一般に感光性導電体組成物に基づいて0.1~5.0重量%の量で存在する。

G. 安定剤

銅または銅酸化物が金導電体組成物中に存在する場合、安定剤を加えることが好ましい。安

定剤を加えないと、銅または銅酸化物は重合体バインダー中の酸官能基と反応して結合物が架橋し扱いにくい硬い塊となる。かかる架橋を防止するが感光性導電体組成物の他の性質に悪影響を与えない任意の化合物を焼成前または焼成後のいずれかで用いてもよい。これは銅または銅酸化物との錯体化、酸官能基との塩形成あるいは他の反応によって行ってもよい。その機構は明確にわからないが、トリアゾール化合物は本発明の組成物において安定剤として十分に機能することがわかっている。ベンゾトリアゾールは特に好ましい。

H. 有機媒体

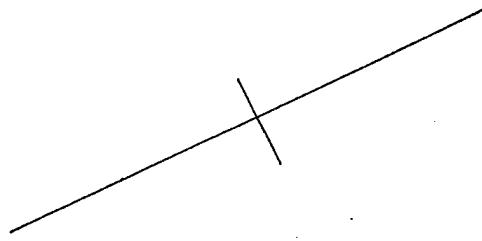
有機媒体の主な目的はセラミックまたは他の基体に容易に適用できるような形態で組成物の微細な固体の分散物のビヒクルとして作用することである。したがって、第1に有機媒体は固体が十分な安定性で分散できるものでなければ

ならない。第2に、有機媒体のレオロジー性は良好な適用性を分散物に与える程度でなければならぬ。

分散物を膜にしようとする場合、その中にセラミック固体と無機バインダーが分散される有機媒体は揮発性有機溶媒中に溶解された重合体バインダー、モノマーおよび開始剤場合によりその他の溶解物質例えば可塑剤、離型剤、分散剤、剤離剤、防汚剤および潤滑剤よりなっている。

有機媒体の溶媒成分は溶媒の混合物であってもよく、ポリマーおよび他の有機成分の完全な溶液を得そして大気圧で比較的低いレベルの熱を加えて溶媒を分散物から蒸発させるのに十分高い揮発性を有するように選択される。さらに、溶媒は有機媒体に含有される任意の他の添加物の沸点および分解温度以下で十分に沸とうしなければならない。したがって、150℃以下の常

圧沸点を有する溶媒が最もひんぱんに用いられる。かかる溶媒にはベンゼン、アセトン、キシレン、メタノール、エタノール、メチルエチルケトン、1,1,1-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、アミルアセテート、2,2,4-トリエチルベンタンジオール-1,3-モノ-イソブチレート、トルエン、メチレンクロライド、エチレングリコールモノアルキルおよびジアルキルエーテル例えばエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテルが含まれる。膜を形成するためには、その揮発性の故にメチレンクロライドが特に好ましい。



-35-

およびポリエステル可塑剤がある。ジブチルフタレートは比較的小さい濃度で有効に使用できるのでアクリルポリマー系にひんぱんに用いられる。

光重合性組成物は約0.0001インチ(0.0025cm)ないし約0.01インチ(0.025cm)またはそれ以上の乾燥塗膜厚さで支持体フィルムに塗布される。好ましくは温度変化に対して高度の寸法安定性を有する適当な剥離性支持体は高重合体、例えばポリアミド、ポリオレフィン、ポリエステル、ビニルポリマーおよびセルロースエスチルで構成される広範囲のフィルムから選択してもよくそして0.0005インチ(0.0013cm)ないし0.008インチ(0.02cm)またはそれ以上の厚さを有してもよい。剥離性支持体を除去する前に露光を実施しようとするならば、もちろんそれはそれに入射する活性線放射の実質上の部分を透過しなければならない。露光前に剥離性支持体を除

多くの場合、有機媒体はまたバインダーポリマーのTgを低下させるの役立つ1種または2種以上の可塑剤を含有していてもよい。かかる可塑剤はセラミック基体への良好な接觸を確実にしそして組成物の未露光部分の現像可能性を高めるのに役立つ。しかしながら、かかる物質の使用はそれから形成される膜を焼成する際に除去しなければならない有機物質の量を低減させるために最小限にすべきである。もちろん、可塑剤の選択は変性すべきポリマーによって主として決定される。種々のバインダー系で用いられる可塑剤の中にはジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジベンジルフタレート、アルキルホスフェート、ポリアルキレングリコール、グリセロール、ポリ(エチレンオキサイド)、ヒドロキシエチル化アルキルフェノール、トリクロレジルホスフェート、トリエチレングリコールジアセテートお

-36-

去するならば、このような制限は適用されない。特に適当な支持体は約0.0001インチ(0.0025cm)の厚さを有する透明なポリエチレンテレフタレートフィルムである。

要素が除去できる保護カバーシートを有さないでロール形態で保存しようとする場合、剥離性支持体の反対側にはワックスまたはシリコーンのような物質の薄い離型層が適用されていて光重合性物質に粘着しないようにすることが好ましい。別の場合には、被覆された光重合性層への接着は被覆すべき支持体面の火炎処理または放電加工処理によって優先的に増大させてもよい。

使用時に適した除去可能な保護カバーシートは上記と同じグループの高重合体フィルムから選択してもよくそして同じ広い範囲の厚さを有していてもよい。0.0001インチ(0.0025cm)厚さのポリエチレンのカバーシートは特に適して

いる。上記の支持体およびカバーシートは使用前の保存中の光重合性層に良好な保護を与える。

一方、分散物を厚膜ペーストとして適用しようとする場合、普通の厚膜用有機媒体を適当なレオロジー調整剤と低揮発性溶媒と共に使用することができる。

本発明の組成物を厚膜組成物として調合する場合、これはスクリーン印刷によって基体に適用されるのが普通である。この場合、組成物はパターンよりもむしろ平滑な連続層として適用される。それ故、組成物はスクリーンを容易に通過することができるような適当な粘度を有していなければならない。レオロジー性は第1に重要であるが、有機媒体は固体および基体の適切な湿润性、良好な乾燥速度、手荒な取扱いに耐えるのに十分な乾燥膜強さおよび良好な焼成性を与えるように調合するのが好ましい。また、

焼成された組成物の満足のいく外観も重要である。

これらのすべての基準にかんがみて、広範囲の不活性液体を有機媒体として用いることができる。多くの厚膜組成物のための有機媒体は典型的には溶媒中の有機成分（バインダー、モノマー、光開始剤など）の溶液である。溶媒は普通130～350°Cの範囲内で沸とうする。

厚膜適用のために最も広く用いられる溶媒はα-またはβ-テルビネオールのようなテルベン、ケロシン、ジブチルフタレート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、ヘキサメチレングリコールおよび高沸点アルコールおよびアルコールエステルまたはそれらの混合物である。これらおよび他の溶媒の種類の組合せは各適用のために望まれる粘度および揮発性の要件を得るために調合される。

慣用技術によれば、最終組成物はチキソトロ

ープ性であってもよくあるいは組成物に導入される添加物に依存してニュートン性を有する。組成物はニュートン性であることが好ましい。

分散物中の有機媒体対無機固体の比はかなり変化しそして分散物を適用しようとする方法と使用される有機媒体の種類に左右される。普通、良好な被覆面積を得るために分散物は50～90重量%の固体と50～10重量%の有機媒体を含有する。かかる分散物は通常半流動体コンシスティンシーを有しそして普通「ペースト」と称される。

ペーストは3本ロールミルで調製するのが好都合である。ペーストの粘度は典型的には25～200P.S.の範囲内にある。用いられる有機媒体の量と種類は最終の所望調合物の粘度と印刷厚さによって主に決定される。

光重合性組成物がその本質的な性質を保持する限り、有機媒体は少量の他の成分例えば顔料、

染料、熱重合抑制剤、接着促進剤例えばオルガノシランカップリング剤、可塑剤、塗布助剤例えばポリエチレンオキサイドなどを含有してもよい。オルガノシランは無機粒子の重量に基づいて3.0重量%またはそれ以下の量で特に有用である。被処理粒子は有機物の量をさらに低くする。したがって、被膜中の有機物の量を低減させることができその結果焼成時の燃焼がさらに容易になる。

処理

感光性金導電体組成物は膜の形で基体にあるいは例えばスクリーン印刷によってペーストの形で基体に適用されるのが普通である。その後、金導電体組成物は露光されている部分を定めるために活性線放射に像露光される。現像は層の未露光部分を除去することによって行なわれる。半水性現像のために、組成物は放射に露光されない部分で除去されるが、露光部分は水中の

0.62重量%のホウ酸ナトリウムおよび8.7重量%のブチルセルソルブを含有する溶液のような液体を用いることによって実質上影響されないであろう。本発明では、実際の使用に水中的0.62重量%のホウ酸ナトリウムおよび8.7重量%のブチルセルソルブを用いて現象を行う必要はなく、例えば他のアルカリおよび他の溶媒を用いてもよいことが理解される。しかしながら、本発明の組成物はそのようなホウ酸塩および溶媒溶液中の現象可能性を有する。一般に、添加される溶媒の量は適切な現象に必要な最低量が保持されるが、好ましくは20重量%未満である。通常、現象は0.25~2分以内で行なわれる。

その他の処理段階は慣用のものでよいが焼成操作が行なわれる前に行なうことができる。焼成は有機成分を揮発させかつ無機バインダーと金固体を焼結させるために行なわれる。焼成は酸

化性雰囲気または実質上非酸化性の雰囲気中で行なわれる。好ましい酸化性雰囲気は空気である。「実質上非酸化性の雰囲気」とは有機物質の酸化を行うために十分な酸素を含有する雰囲気を意味する。実際には、10~200ppm O₂の窒素雰囲気が本発明の導電体組成物を焼成するために用いることができることがわかった。

(実施例)

以下の実施例において、特に断りがなければすべての濃度は重量部でそして温度は°Cで表わされる。

成分材料

A. 無機物

ガラスフリット：(成分モル%)酸化鉛(63.3)、

二酸化ケイ素(29.6)、酸化カドミウム(3.1)、アルミナ(4.0)

金粉末：球状の金(粒径1.7~2.7μm)

B. 聚合体バインダー

-44-

A-B分散剤Ⅰ：上記参照

A-B分散剤Ⅱ：上記参照

半水性処理可能な感光性ペーストの製造

A. 有機ビヒクルの製造

有機成分、溶媒およびアクリル系ポリマーを混合し、搅拌しながら135°Cまで加熱しそしてすべてのバインダーポリマーが溶解するまで加熱および搅拌を継続した。次いで溶液を100°Cまで冷却しそして開始剤および安定化剤を加えた。この混合物を次に100°Cで搅拌して固体を溶解し、その後溶液を400メッシュフィルターを通過させそして冷却せしめた。

使用したビヒクルは以下の組成を有する(ここで濃度は部で表わされる)：

バインダー：90%のメチルメタクリレートおよび10%のメタクリル酸のコポリマー(分子量50,000、T_g=120°C、融点120)

C. モノマー

モノマーⅠ：TEOTA 1000-ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレート(分子量1,162)

モノマーⅡ：TMPTA-トリメチロールプロパントリアクリレート

D. 溶媒

ブチルカルビトールアセテート

E. 開始剤

BP：ベンゾフェノン

MK：ミヒラーケトン

F. 安定剤

イオノール：2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノールベンゾトリアゾール

G. 分散剤

成 分	ビヒクル	
	I	II
バインダー	30.0	35.0
ブチルカルビトールアセテート	64.9	59.9
ベンゾフェノン	4.0	4.0
ミヒラーケトン	0.8	0.8
イオノール®	0.3	0.3
ベンゾトリアゾール	3.0	3.0

B. ガラスフリットの製造

8 kgのガラスフリットを0.5(直径) × 0.5(長さ)のアルミナシリンダーを用いるSwecoミルで8 lの水中において約16時間微粉碎してD50粒度分布2.3~2.7 μを達成した。次いで、フリット-水混合物を11.5 Vおよび30 AのDC設定においてS.G.Franz 241F2型磁気分離機を通過させた。

ガラスフリット混合物を次にVirtis Consol 12フリーズドライヤーを用いて凍結乾燥した。この操作はすべての水を取り除くのに通常3日

-47-

おいて汚れの汚染を避けるべく注意を払った。工程の作業はクラス-100のクリーンルームで行なった。

ベーストを325~400メッシュスクリーンを用いるスクリーン印刷によりセラミック製品に適用した。製品を窒素または空気の雰囲気のオーブン中において75~100°Cで乾燥した。乾燥したコーティングの厚さは20 μであった。

製品をBerkey-Askor真空印刷機または平行HTG UV露光源を用いて、真空印刷機においては15秒の窒素バージおよび15秒の引落しを使用して、フォトターゲットを通して露光した。最適の露光時間は現像後に正確なサイズのラインを得るため最良の露光で情報を与える露光シリーズから決定した。

露光した製品は0.62重量%のホウ酸ナトリウム、8.7重量%のセルルソルブおよび残りは水を含有するDupont社製ADS-24プロセッサーを

を要する。

C. ベースト調製

金ベーストは有機ビヒクル、モノマー(複数可)および分散剤を混合用容器中で混合することにより黄色灯の下で調製した。次にガラスフリットおよび金粉末を加えた。組成物を次いで30分間混合した。混合物を約12時間熟成しそして150psiのロール圧で3つのロールミルを用いて微粉碎した。組成物を完全に混合するには通常5回ミルを通過させることで十分である。ベーストを次いで400メッシュスクリーンを通してふるい分けした。この時点におけるベースト粘度をブチルカルビトールアセテート溶媒を用いて調整してスクリーン印刷に最適の粘度とすることができる。

D. 処理条件

汚染は欠陥をもたらしうるのでコーティング組成物の製造工程においてそして製品の製造に

-48-

用いて現像した。温度は20~45°Cに維持した。炭酸ナトリウム現像液を4フィートのチェンバーを通して現像速度3.4~15フィート/分で30psiにおいて噴露した。現像した製品を強制通風オーブン中において75°Cで15分間乾燥した。

乾燥した製品を空気炉中において最高温度850°C、90分サイクルで燃焼した。別法として、それらは実質的に非酸化性の窒素(O₂=10ppm)雰囲気中において900°Cで2.5時間燃焼した。

解像度は試験ターゲットを通じて露光した製品から、ラインが直線で重なりがなくそして再現性が達成されうるライン間隔を最も微細なライン間隔として決定した。感光度は光度計を用いて乾燥した感光性導電体組成物の表面における光度を測定しそして最適な露光に必要とされる時間まで繰り返す(multiplying)ことにより決定した。

-49-

実施例 1~7

以下に示す組成物を用いて上記のようにして製品を製造した。すべての場合において、2 milのライン解像度を達成することができそして感光度は8~72mJ/cm²であった。濃度は部で表わされる。

成 分	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
金粉末	78	78	78	78	78	78	78
ガラスアリット	5	5	5	5	4	5	5
ビヒクルI	20	-	-	-	-	20	-
ビヒクルII	-	17.5	20	15	12	-	17.5
モノマーI	3.5	3.5	3.7	3	2.8	3.5	3.5
モノマーII	0.8	0.8	1.0	0.5	0.4	0.8	0.8
分散剤I	-	-	-	-	-	2.0	-
分散剤II	-	-	-	-	-	-	2.0

本発明の要旨および態様を以下に示す。

1) (a) 20m²/g未満の表面積対重量比を有しそして粒子の少くとも80重量%が0.5~10μmの

サイズを有する金固体の微細粒子と
(b) 550~825°Cの範囲のガラス転移温度および10m²/g未満の表面積対重量比を有する無機バインダーの微細粒子であってその粒子の少くとも90重量%が1~10μmのサイズを有しがつ(b)対(a)の重量比が0.0001~0.25の範囲にあるもの

との混合物が

(c) 有機重合体バインダー、

(d) 光開始系、

(e) 光硬化性モノマーおよび

(f) 有機媒体

からなる有機ビヒクル中に分散されている、酸化性雰囲気または実質的に非酸化性雰囲気中で焼成できる半水性現像可能な感光性金導電体組成物において、上記有機重合体バインダーが、(1)C₁~C₁₀アルキルアクリレート、C₁~C₁₀アルキルメタクリレートあるいはそ

れらの組合せを含む非酸性コモノマーおよび(2)エチレン系不飽和カルボン酸を含む酸性コモノマーからなるコポリマーまたはインターポリマーであるが、すべての酸性コモノマーはポリマーの5~15重量%未満を構成し、そして上記有機重合体バインダーは100,000未満の分子量を有し、さらに活性線放射に露光した際の組成物は0.63重量%のホウ酸ナトリウムおよび8.7重量%のブチルセルソルブを含有する半水溶液中で現像可能なことを特徴とする半水性現像可能な感光性金導電体組成物。

- 2) 有機重合体バインダーがメチルメタクリレートのコポリマーである前記1項の組成物。
- 3) 酸性コモノマーがバインダーの15重量%未満を構成する前記1項の組成物。
- 4) 有機重合体バインダーの分子量が50,000未満である前記3項の組成物。

5) 分子量が20,000未満である前記4項の組成物。

6) 有機媒体がブチルカルビトールアセテートである前記1項の組成物。

7) 有機媒体が分散剤を含有する前記1項の組成物。

8) (a) 20m²/g未満の表面積対重量比を有しそして粒子の少くとも80重量%が0.5~10μmのサイズを有する金固体の微細粒子と

(b) 550~825°Cの範囲のガラス転移温度および10m²/g未満の表面積対重量比を有する無機バインダーの微細粒子であってその粒子の少くとも90重量%が1~10μmのサイズを有しがつ(b)対(a)の重量比が0.0001~0.25の範囲にあるもの

との混合物が

(c) 有機重合体バインダー、

(d) 光開始系、

(e) 光硬化性モノマーおよび
(f) 有機媒体
からなる有機ビヒクル中に分散されている、
酸化性雰囲気または実質的に非酸化性雰囲気
中で焼成できる半水性現像可能な感光性金導
電体組成物において、上記有機重合体バイン
ダーが、(1)C₁～C₁₀アルキルアクリレート、
C₁～C₁₀アルキルメタクリレートあるいはそ
れらの組合せを含む非酸性コモノマーおよび
(2)エチレン系不飽和カルボン酸を含む酸性
コモノマーからなるコポリマーまたはインタ
ーポリマーであるが、すべての酸性コモノマ
ーはポリマーの5～15重量%未満を構成し、
そして上記有機重合体バインダーは100,000
未満の分子量を有し、さらに活性線放射に像
露光した際の組成物は0.62重量%のホウ酸ナ
トリウムおよび8.7重量%のブチルセルソル
ブを含有する半水溶液中で現像可能なことを

特徴とする半水性現像可能な感光性金導電組
成物を製造するにあたって、各成分を混合す
る以前に上記バインダーの微細粒子の成分
(b)を凍結乾燥することを特徴とする方法。

9) 有機媒体が分散剤を含有する前記8項の方
法。

特許出願人 イー・アイ・デュポン・ド・ネモ
アース・アンド・コンパニー

代理人 弁理士 高木千葉 

外2名

第1頁の続き

⑤Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号
G 03 F 7/004		7124-2H
	7/032	9019-2H
H 01 B 1/16	Z	7244-5G
	1/22	7244-5G
H 05 K 1/09	A	8727-5E
3/10	C	6736-5E

手 続 補 正 書 (方式)

平成 2 年 11 月 29 日

特許庁長官 植松 敏 賢

7. 補正の内容

願書に最初に添付した明細書の添付・別紙のと
おり(内容に変更なし)。

1. 事件の表示

以 上

平成 2 年 特許願第 218292 号

2. 発明の名称

半水性現象可能な感光性金属電体組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 アメリカ合衆国デラウェア州ウイルミントン、マー
ケットストリート 1007

名称 イー・アイ・デュポン・ド・ネモアース・アンド・
コンパニー

4. 代理人

住所 東京都千代田区麹町3丁目2番地(相互第一ビル)
電話 (261) 2022

氏名 (9173) 高木千 錠印
(2名)

5. 補正命令の日付

平成 2 年 11 月 13 日(発送日 平 2. 11. 27)

6. 補正の対象

明細書全文



-2-